



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002167512 A**(43) Date of publication of application: **11.06.02**

(51) Int. Cl

C08L 83/07
C08K 3/00
C08K 5/14
C08K 9/02
C08L 83/04
C08L 83/05
H01B 1/00
H01B 1/22

(21) Application number: **2000366539**(22) Date of filing: **01.12.00**(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **NAKAMURA TSUTOMU**
IINO MIKIO
FUKUSHIMA MOTOO

(54) ELECTROCONDUCTIVE SILICONE RUBBER COMPOSITION**(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electroconductive silicone rubber composition which is capable of easily preparing a molded body exhibiting an electroconductivity with a high stability in a wide range of temperatures and is suitable for electronic parts such as connectors, gaskets.

SOLUTION: The electroconductive silicone rubber composition contains (A) an organopolysiloxane which is

expressed by average compositional formula (1): $R_1nSiO(4-n)/2$, (wherein, R_1 is the same or different kind of an unsubstituted or substituted monovalent hydrocarbyl group; (n) is a positive number of 1.95-2.05) and which has at least two aliphatic unsaturated groups, (B) an electroconductive powder in which the surface of a base powder comprising an inorganic powder or an organic resin powder is covered with a metal plating layer, (C) a powder to exhibit an elastic deformation, and (D) a crosslinker.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-167512

(P2002-167512A)

(43) 公開日 平成14年6月11日 (2002.6.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 83/07		C 0 8 L 83/07	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	5 G 3 0 1
5/14		5/14	
9/02		9/02	
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-366539 (P2000-366539)

(22) 出願日 平成12年12月1日 (2000.12.1)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 中村 勉

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 飯野 幹夫

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

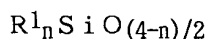
(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性シリコンゴム組成物

(57) 【要約】



(式中、 R^1 は同一又は異種の非置換又は置換1価炭化水素基であり、 n は1.95～2.05の正数である。)で示され、脂肪族不飽和基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン

(B) 無機粉体又は有機樹脂粉体からなる基材粉体の表面が金属メッキ層で被覆された導電性粉体

(C) 弾性変形を示す粉体

* * 【解決手段】 (A) 下記平均組成式 (1)

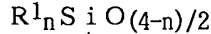
… (1)

(D) 架橋剤

を含有してなることを特徴とする導電性シリコンゴム組成物。

【効果】 本発明の導電性シリコンゴム組成物を使用すれば、広い温度範囲で高く安定した導電性を示す成形体を容易に製造することができ、コネクタやガスケット等の電子部品として好適である。

【特許請求の範囲】



(式中、 R^1 は同一又は異種の非置換又は置換1価炭化水素基であり、 n は1.95～2.05の正数である。)で示され、脂肪族不飽和基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン

(B) 無機粉体又は有機樹脂粉体からなる基材粉体の表面が金属メッキ層で被覆された導電性粉体

(C) 弾性変形を示す粉体

(D) 架橋剤

を含有してなることを特徴とする導電性シリコンゴム組成物。

【請求項2】 (C) 成分の弾性変形を示す粉体が、シリコンゴム粉体、シリコンゴムとシリコンレジンとの複合粉末、又は中空フィラーである請求項1記載の導電性シリコンゴム組成物。

【請求項3】 (B) 成分の導電性粉体が、無機粉体又は有機樹脂粉体からなる基材粉体の表面を還元作用を有するケイ素系化合物で処理し、この上を無電解メッキによる金属で被覆してなる粉体である請求項1又は2記載の導電性シリコンゴム組成物。

【請求項4】 架橋剤がオルガノハイドロジェンポリシロキサン／白金系触媒である請求項1～3のいずれか1項に記載の導電性シリコンゴム組成物。

【請求項5】 架橋剤が有機過酸化物である請求項1～3のいずれか1項に記載の導電性シリコンゴム組成物。

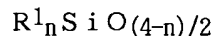
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、体積抵抗率が低く、体積抵抗率の安定性に優れた硬化物を与える導電性シリコンゴム組成物に関する。

【0002】

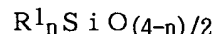
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、弾性体で低い抵抗率を得る方法として、電気伝導度の大きい銀粉末をポリマーに添加した付加反応硬化型シリコンゴム組成物、縮合反応硬化型シリコンゴム組成物、パーオキサイド加硫型シリコンゴム組成物等のシリコンゴム組成物が知られている。



(式中、 R^1 は同一又は異種の非置換又は置換1価炭化水素基であり、 n は1.95～2.05の正数である。)で示され、脂肪族不飽和基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン

(B) 無機粉体又は有機樹脂粉体からなる基材粉体の表面が金属メッキ層で被覆された導電性粉体

(C) 弾性変形を示す粉体



(式中、 R^1 は同一又は異種の非置換又は置換1価炭化水素基であり、 n は1.95～2.05の正数であ

* * 【請求項1】 (A) 下記平均組成式(1)
... (1)

※【0003】こうした導電性シリコンゴム成形品は、シート状やチューブ状等のものが市販され、その優れた特性から、コネクタやガスケット材料として各種用途に用いられている。しかしながら、導電粉末として銀を用いた場合、銀粉末の凝集性が高く、シリコンゴム中に均一分散しないこと、また環境安定性に乏しく、特に高温高湿雰囲気下では銀表面が酸化劣化する問題があった。

【0004】本発明者らは、上記銀を用いる場合の欠点を改良するため、環境安定性に優れた金で表面を被覆した粉体をシリコンゴム組成物に配合することを提案している。(特願2000-78862号)。

【0005】しかしながら、金で表面を被覆した粉体を導電性粉体とし良好な導電接続性と長期信頼性が得られた場合でも、温度変化に対して抵抗値が大きく変動する場合があった。

【0006】これは、導電性粉体同士の接触を起こさせるために高含有比率の導電性粉体を使用するため、シリコンポリマーと導電性粉体の熱膨張率が異なることが原因となって、温度が上昇すると導電性粉体同士の接触が小さくなり、抵抗値が上昇するためと思われる。

【0007】本発明は、上記事情を改善するためになされたもので、温度が上昇した状態においても導電性粉体同士の接触が小さくなることを妨げ、温度が変化する環境でも導電性の変動がない成形体を与える導電性シリコンゴム組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討の結果、弾性変形を示す粉体、特にシリコンゴム粉体、シリコンゴムとレジンが複合された粉体、又は中空フィラーを特定の導電性粉体と併用、配合することにより、温度の変化によって導電性の変動を生じることが有効に防止されることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0009】従って、本発明は、

(A) 下記平均組成式(1)

... (1)

★(D) 架橋剤

を含有してなることを特徴とする導電性シリコンゴム組成物を提供する。

【0010】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明に係るシリコンゴム組成物の(A)成分のオルガノポリシロキサンは、下記平均組成式(1)で示されるものである。

... (1)

る。)

【0011】ここで、上記式中、 R^1 はメチル基、エチ

10

20

30

※

★

50

ル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラキル基等や、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基等で置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等から選択される同一又は異種の好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~8の非置換又は置換1価炭化水素基である。特に好ましくはメチル基、ビニル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基である。この場合、R¹は脂肪族不飽和基（アルケニル基）を少なくとも2個有していることが必要であるが、R¹中の脂肪族不飽和基の含有量は0.001~20モル%、特に0.025~5モル%であることが好ましい。また、nは1.95~2.05の正数である。上記式(1)のオルガノポリシロキサンは、基本的には直鎖状であることが好ましいが、重合度や分子構造の異なる1種又は2種以上の混合物であってもよい。

【0012】なお、(A)成分のオルガノポリシロキサンの重合度は、組成物を製造する際の加工面及び成形品の物性から3,000以上が好ましく、更に好ましくは4,000~20,000である。

【0013】(B)成分の導電性粉体としては、無機質又は有機質いずれでもこれを核としてその表面を金属で被覆した粉体を用い得る。シリコンゴム組成物に導電性を与えるものであれば特に制限はなく、このようなものとして金属粉体、金属被覆粉体等があるが、低比重の面から、無機粉体又は有機樹脂粉体からなる基材粉体の表面を金属メッキ層で被覆したもので、導電特性の安定性等の面から導電性粉体の最表面を金で被覆したものが好ましく、金属と核粉体の界面の接着安定性等の面から無機粉体又は有機樹脂粉体からなる基材粉体の表面をケイ素系高分子化合物で処理した後に金属メッキ層で被覆した導電性粉体が好ましい。

【0014】ここで、核となる無機質粉体としては、金属粉末、金属又は非金属の酸化物、アルミノ珪酸塩を含む金属珪酸塩、金属炭化物、金属窒化物、金属酸塩、金属ハロゲン化合物又はカーボン等が挙げられ、例えばシリカ、アルミナ、ケイ酸アルミナ、タルク、マイカ、シラスパルーン、グラファイト、ガラスファイバー、シリコンファイバー、カーボンファイバー、アスベスト、チタン酸カリウムウィスカ、亜鉛華、窒化アルミ、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、ニッケル粉、アルミ粉等が挙げられる。

【0015】核となる有機質粉体は、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、アクリルエステル樹脂、アクリルニトリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリアセタール樹脂、アルキッ

ド樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブテン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリジアリールフタレート樹脂、ポリキシレン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリカーボネートのような絶縁性樹脂粉体、ポリアニリン樹脂、ポリアセチレン樹脂、ポリチオフェン樹脂、ポリピロール樹脂のような低い導電性樹脂粉末が挙げられ、必要に応じて熱処理を行い、炭素にしてもよい。

10 【0016】特に高度な信頼性を要求される電子材料に使用するには、イオン性の金属を含まず、耐熱的にも安定な無機質粉体が望ましく、特にケイ素系化合物と相性のよい、シリカであることが望ましい。このシリカとは、二酸化ケイ素で構成される粉体で、クロルシランや水ガラスを燃焼させたり、エマルジョン状態にした加水分解アルコキシシランを噴霧焼成したり、ガス化した金属ケイ素を酸化したり、石英粉末を溶融したりして、容易に得ることができる。形状は粉末状、繊維状、フレーク状等、形状によらないが、メッキする金属（ニッケル、金等）の使用量を最少にし、樹脂やゴム等に高充填

20 するためには、同一粒径では最も比表面積の低くなる球状が望ましい。特に、比表面積を低くするため、表面に繋がる空洞を内部に持たないものが望ましく、溶融石英粉が好適に用い得る。

【0017】粉体の粒径は、好ましくは0.01~100μm、より好ましくは0.1~100μm、更に好ましくは1~50μmである。0.01μm未満では、比表面積が高くなるため、メッキ金属の量が多くなり高価となり、1000μmを超えると、樹脂やゴム等に混合

30 しにくくなることもある。

【0018】被覆する金属としては、例えば、ニッケル、銅、銀、コバルト、タングステン、鉄、亜鉛、金、白金、パラジウム等の金属を含んでなるものが好適に用いられる。この単独の金属の他、合金、例えばNi-Cu、Ni-W、Ni-Fe、Co-W、Co-Fe、Ni-Cu、Ni-P、Au-Pd、Au-Pt、Pd-Pt等から構成させることができる。かかる合金被膜を形成させるには所望に応じた複数の金属塩を使用すればよい。特に、ニッケルが望ましい。

40 【0019】更に、金属層が酸化されないうちにすぐに別の金属層を形成させてもよい。かかる金属層形成させるために用いる無電解メッキ液等のメッキ液は、上記の方法により調製したものをいれればよいが、その際に使用する金属としては、例えば、金、白金、パラジウム等が挙げられ、単独の金属の他、合金、例えばAu-Pd、Au-Pt、Pd-Pt等から構成させることができる。この中で、金が安定性、導電性の面から最も望ましい。

50 【0020】金属層の厚さは、好ましくは0.01~100μm、特に好ましくは0.1~2μmである。0.0

1 μm 未満では、粉体を完全に被い、かつ十分な硬度や耐食性が得られにくくなり、10 μm を超えると金属の量が多くなり、高価となり、かつ比重が高くなる。

【0021】金属で被覆する方法は、無電解メッキ、電気メッキ、置換メッキのいずれの方法でも良いが、無電解メッキが好適に用い得る。通常は無電解メッキ液として市販されており、安価に入手することができる。

【0022】無電解メッキにおいて、パラジウム等の貴金属イオンを含む溶液で表面処理して被メッキ物表面に貴金属層を設けた後、所要の無電解メッキ液と接触させ、貴金属層の表面にメッキ液中から金属を皮膜状に析出させることにより、被メッキ物表面に金属被膜が形成され、導電性粉体が得られることは、すでに知られている。かかる貴金属層は、無電解メッキにおいてメッキ液からそれに含まれる金属イオンを被メッキ物表面に析出させる際の触媒的效果を示すものである。

【0023】特に、良好な金属被覆粉体を得るためには、まず粉体表面上が還元作用を有するケイ素系化合物膜で被覆することが好ましい。これは、貴金属イオンを被メッキ物表面にしっかりと捕捉し、被メッキ物表面を覆うケイ素系化合物の還元作用を利用して、当該金属イオンから金属コロイドを析出させることにより、強固な金属層からなる触媒核を形成せしめんとするものである。

【0024】還元作用を持つケイ素系化合物は、Si-Si結合或いはSi-H結合を有するポリシラン、ポリカルボシラン、ポリシロキサン、ポリシラザン、中でも、ポリシラン或いはSi原子に直接結合した水素原子を有するポリシロキサンが好適に用いられる。

【0025】このようにケイ素系化合物で処理し、粉体表面に該ケイ素系化合物の層を形成した後、この粉体を凝集のない状態で水中に分散させ、次いでこの粉体を標準酸化還元電位0.54 V以上の金属からなる金属塩で処理して、上記ケイ素系化合物層上に上記金属コロイドを析出させ、その後無電解メッキ液で処理して、上記粉体の最表面に金属層を析出させることで、導電性粉体を製造することができる。

【0026】ここで、金属コロイドを形成させる金属塩としては、標準酸化還元電位0.54 V以上の金属で、特に、パラジウム（標準酸化還元電位0.99 V）の塩が好適に用いられる。

【0027】具体的には、 PdCl_2 、 PdBr_2 、 PdI_2 、 $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2$ 、 PdSO_4 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 PdO 等が例示される。

【0028】この金属コロイド被覆粉体を無電解メッキ処理することにより、より密着性のよい金属で被覆された粉体を得ることができる。

【0029】この粉体は、粉体径を0.01~100 μm とするのがよく、0.1~50 μm とするのが更に好ましい。

【0030】(C)成分の導電性粉体の配合量は(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して90~800重量部、特に150~600重量部とするのが好ましい。90重量部より少ないと導電性粉体同士の接触が弱くなり十分な導電性が得られないことがあり、800重量部より多いとゴム弾性が損われるようになり、配合が困難となり加工性が悪くなることがある。

【0031】次に、(C)成分の弾性変形を示す粉体としては、メチルシロキサンゴム粉体、メチルフェニルシロキサンゴム粉体等のシリコンゴム粉体、シリコンゴムとシリコンレジンが複合された粉体、ポリエチルアクリレートゴム粉体、ポリブチルアクリレートゴム粉体等のアクリレートゴム粉体、ポリフッ化ビニリデン粉体、ポリフッ化ビニル粉体等のフッ素系弾性粉体中空フィラー等が例示される。特に、主成分となるオルガノポリシロキサンとの混合が容易で耐熱性が優れるシリコンゴム粉体、シリコンゴムとレジンが複合された粉体、中空フィラーが好適に利用できる。

【0032】シリコンゴム粉体は、KMP597、KMP598、KMP594等（信越化学工業（株）商品名）の名称で市販されており、直鎖状のオルガノポリシロキサンを架橋した構造を持つシリコンゴムの微粉末である。他のゴムに比較して、耐熱性、耐寒性、耐候性に優れ、-50℃~250℃の広い温度範囲でゴム弾性を示す。シリコンゴムとレジンが複合された粉体は、シリコンゴム粉体の表面をシリコンレジンを被覆したもので、レジン状シリコンがゴム状シリコンに積層した構造を持ち、シリコン複合粉体の名称で、KMP600、X-52-1139Gとして信越化学工業（株）より市販されており、耐熱性、耐寒性、耐衝撃性、潤滑性に優れている。

【0033】中空フィラーは、硬化物内に気体部分を持つことで弾性を有する。このような材料としては、ガラスバルーン、シリカバルーン、カーボンバルーン、フェノールバルーン、アクリロニトリルバルーン、塩化ビニリデンバルーン、アルミナバルーン、ジルコニアバルーン、シラスバルーン等いかなるものでも構わない。また、中空フィラーの強度を持たせるため等の理由で表面に無機フィラー等を付着させたものでもよい。なお、中空フィラーの真比重は0.01~1.0、より好ましくは、0.02~0.5であることが好ましい。

【0034】これらの弾性変形を示す粉体をシリコンゴム組成物中に均一に分散させる必要があるため、粉体径は300 μm 以下、特に50 μm 以下が好ましい。配合量は(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して1~100重量部、特に2~50重量部とするのが好ましい。1重量部より少ないと十分な弾性粉体の効果が得られないことがあり、100重量部を超えると配合が困難となり、加工性が悪くなる場合がある。

【0035】本発明において、(D)成分の架橋剤（硬

化剤)としては、既知のオルガノハイドロジェンポリシロキサン/白金系触媒(付加反応用硬化剤)又は有機過酸化触媒を使用することが好ましい。

【0036】白金系触媒としては公知のものが使用でき、具体的には白金元素単体、白金化合物、白金複合体、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール化合物、アルデヒド化合物、エーテル化合物、各種オレフィン類とのコンプレックス等が例示される。白金系触媒の添加量は、第1成分のオルガノポリシロキサンに対し白金原子として1~2, 000ppmの範囲とすることが望ましい。

【0037】一方、オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、ケイ素原子に直結した水素原子を少なくとも2個以上有するものであれば特に制限されず、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよいが、 $R^2_a H_b Si O_{(4-a-b)/2}$ (R^2 は R^1 と同様の非置換又は置換1価炭化水素基で、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さないものである。 a, b は $0 \leq a < 3, 0 < b < 3, 0 < a + b < 3$ の数である。)で表されるものが好ましく、特に重合度が300以下のものが好ましい。具体的には、ジメチルハイドロジェンシロキサン単位とメチルハイドロジェンシロキサン単位及び末端トリメチルシロキシ単位との共重合体、ジメチルハイドロジェンシロキサン単位($H(CH_3)_2 Si O_{0.5}$ 単位)と $Si O_2$ 単位とからなる低粘度流体、1, 3, 5, 7-テトラハイドロジェン-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1-プロピル-3, 5, 7-トリハイドロジェン-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 5-ジハイドロジェン-3, 7-ジヘキシル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン等が例示される。

【0038】この硬化剤としてのオルガノハイドロジェンポリシロキサンの添加量は、第1成分のオルガノポリシロキサンの脂肪族不飽和基(アルケニル基)に対して、ケイ素原子に直結した水素原子が50~500モル%となる割合で用いることが望ましい。

【0039】また、有機過酸化触媒としては、例えばベンゾイルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、p-メチルベンゾイルパーオキシド、o-メチルベンゾイルパーオキシド、2, 4-ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-ビス(2, 5-tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーベンゾエート等が挙げられる。有機過酸化触媒の添加量は第1成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.1~5重量部とすればよい。

【0040】また、本発明の導電性シリコンゴム組成物には補強性シリカを配合することが好ましい。補強性シリカとしては、フュームドシリカ、湿式シリカ、表面

を疎水化処理したフュームドシリカや湿式シリカ等が例示される。これらは導電性を有するものではなく、比表面積 $50 m^2/g$ 以上のものが好ましく、更に好ましくは $100 \sim 400 m^2/g$ である。このものの配合量は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して1~100重量部であることが好ましく、更に好ましくは5~60重量部である。1重量部未満では十分な補強性が得られない場合があり、100重量部を超えると配合が困難となり加工性が悪くなることがある。

【0041】なお、本発明の組成物には上述の成分の他にその他の成分として分散剤、難燃剤、耐熱性向上剤、着色剤等を必要に応じて添加することができる。

【0042】更には、スポンジを成形するための無機又は有機の発泡剤を添加してもよい。この発泡剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、ジニトロペンタメチレンテトラミン、ベンゼンスルホンヒドラジド、アゾジカルボンアミド等が例示され、その添加量は(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対し1~10重量部の範囲が好適である。このように、本発明の組成物に発泡剤を添加すると、スポンジ状の導電性シリコンゴムを得ることができる。

【0043】本発明の組成物を製造するには、上述の各成分を通常ゴムの混練りに用いられているロール、ニーダー、バンバリーミキサー等で混合すればよいが、導電性粉体は均一に分散させるために3本ロール等で混練りすることが好ましく、架橋剤はゲル化を防止するために最後に室温に近い温度で添加することが好ましい。

【0044】このようにして得られる本発明の組成物は、通常のシリコンゴム成形体を成形するのと同様な方法、すなわち圧縮成形、押出成形、カレンダー成形、移送成形、射出成形等の成形法によりチューブ状、シート状、フィルム状、異形成品等に成形し、ついで架橋硬化させることによりシリコンゴム成形品を得ることができる。

【0045】

【実施例】以下、合成例及び実施例、比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、以下の例において部はいずれも重量部を示す。

【0046】[合成例1]

ポリシランの製造方法

フェニルハイドロジェンポリシラン(以下、PPHSと略記する)を、以下の方法により製造した。

【0047】アルゴン置換したフラスコ内にビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウムのTHF溶液にメチルリチウムのジエチルエーテル溶液を添加し、30分室温で反応させた後、溶剤を減圧にて留去することで、系内で触媒を調製した。これに、フェニルトリヒドロシランを触媒の10, 000倍モル添加し、100℃から150℃で3時間、次いで200℃で8時間加熱攪

拌を行った、生成物をトルエンに溶解させ、塩酸水洗を行うことで、触媒を失活除去した。このトルエン溶液に硫酸マグネシウムを加え、水分を除去し、濾過した。これにより、ほぼ定量的に重量平均分子量1,200、ガラス転移点65℃のPPHSを得た。

【0048】[合成例2]

シリカのケイ素系化合物処理（第一工程）

シリカとしては、球状シリカ（三菱レーヨン製；平均粒径10 μ m；比表面積0.4m²/g）を分級により平均粒径1 μ m以下のものをカットし、平均粒径12 μ m；比表面積0.28m²/gとなったものを用いた。以下、SiO-12と略記する。

【0049】PPHS 0.5gをトルエン65gに溶解し、この溶液をSiO-12 100gに加え、1時間攪拌しスラリーにした。濾過によりトルエンとシリカを分離した後、より完全にトルエンを除くため、ロータリーエバポレーターにて、回転させながら80℃の温度、45mmHgの圧力で乾燥させた。このPPHS処理球状シリカは、ローラー、ジェットミルにより解砕した。以下、PPHS処理SiOと略記する。

【0050】パラジウムコロイド析出シリカの製造（第二工程）

ポリシラン処理シリカ（PPHS処理SiO）は、疎水化され、水に投入しても水表面に浮くようになる。界面活性剤として、サーフィノール504（日信化学（株）製界面活性剤）の0.5%水溶液100gにこの処理シリカ50gを投入し、攪拌しながら超音波洗浄器（ヤマト科学（株）：Branson Model B-8200）により1分間超音波（Frq：47KHz，240W）を照射し、水中に分散させた。以下、これを水分散PPHS処理SiOと略記する。

【0051】この水分散PPHS処理SiO 150gに1%PdCl₂水溶液を70g（塩化パラジウムとして0.7g、パラジウムとして0.4g）添加して、30分攪拌した。この処理により、シリカ表面にパラジウムコロイドが付着し、黒灰色に着色したシリカが得られた。

【0052】このシリカは、濾過によりパラジウム水溶液と分離し、水洗後、直ちに界面活性剤（KS-538（信越化学工業（株）製消泡剤）0.1%水溶液）入り水溶液100g中に投入し、1分間超音波（Frq：47KHz，240W）を照射し、水中に分散させた。以下、これを水分散PPHS処理SiO-Pdと略記する。

【0053】ニッケルメッキ化シリカの製造（第三工程）

0.2mol/lの硫酸ニッケル水溶液200mlと0.05mol/lのクエン酸ナトリウム水溶液50mlにイオン交換水を加えて希釈したメッキ金属塩水溶液500ml、0.4mol/lの次亜リン酸ナトリウム

水溶液200mlと0.1mol/lの酢酸ナトリウム水溶液100mlにイオン交換水を加えて希釈した還元剤溶液500mlを準備した。

【0054】このメッキ金属塩水溶液50mlと還元剤溶液50mlに、水分散PPHS処理SiO-Pd 150gを攪拌しながら分散させ、75℃のウォーターバスに浸漬し、浴温を75℃に上げた。すぐに細かな発泡が始まり、浴の薄緑色が透明色へと変化した。

【0055】引き続き、残りのメッキ金属塩水溶液450mlと還元剤溶液450mlを、30分かけて別々に添加したところ、速やかにメッキ反応が進行し、全面に金属ニッケルが析出したシリカを得た。メッキされたシリカは、濾過してメッキ液と分離したのち、純水にて水洗、再度濾過して単離した。

【0056】最後にメッキされたシリカは、濾過、水洗、乾燥（50℃で30分）の後、水素で置換された電気炉中で、250℃で1時間焼成した。

【0057】実体顕微鏡観察により、シリカ全表面が滑らかなニッケルにより覆われたシリカが得られていることが分かった。電子顕微鏡によりメッキシリカ表面を観察したところ、平滑で均一な金属膜が生成していることが確認された。このメッキシリカは、IPC分析により、ニッケル30wt%含有していることが分かった。

【0058】[合成例3] 合成例2の第三工程において、ニッケルメッキ化シリカの製造を以下に行った。

【0059】0.2mol/lの硫酸ニッケル水溶液200mlと0.05mol/lのクエン酸ナトリウム水溶液50mlにイオン交換水を加えて希釈したメッキ金属塩水溶液500ml、0.4mol/lの次亜リン酸ナトリウム水溶液200mlと0.1mol/lの酢酸ナトリウム水溶液100mlにイオン交換水を加えて希釈した還元剤溶液500mlを準備した。

【0060】窒素気流下に、このメッキ金属塩水溶液100mlと還元剤溶液100mlに、水分散PPHS処理SiO-Pd 1500gを攪拌しながら分散させ、75℃のウォーターバスに浸漬し、浴温を75℃に上げた。すぐに細かな発泡が始まり、浴の薄緑色が透明色へと変化した。

【0061】窒素気流を停止し、浴温をすばやく70℃に下げ、残りのメッキ金属塩水溶液4900mlと還元剤溶液4900mlを、120分かけて別々に添加したところ、速やかにメッキ反応が進行し、全面に金属ニッケルが析出したシリカを得た。メッキされたシリカは、濾過してメッキ液と分離したのち、純水にて水洗、再度濾過して単離したのち、シリカが乾かないうちに直ちに界面活性剤（KS-538（信越化学工業（株）製消泡剤）0.1%水溶液）入り水溶液中に投入し、3分間超音波（Frq：47KHz，240W）を照射し、水中に分散させた。これを、水分散ニッケル被覆シリカと略

記する。

【0062】金メッキ液として、シアン金酸塩を含む高純度化学研究所製金メッキ液 K-24N 2400mlを用いた。水分散ニッケル被覆シリカ全量を、激しく攪拌しながら金メッキ液中に添加し、液温を室温から85℃に上げると、直ちにシリカが金色となり、シリカ表面のニッケルが金に置換された。

【0063】メッキされたシリカは、濾過、水洗、乾燥(50℃で30分)の後、水素で置換された電気炉中で、250℃で1時間焼成した。

【0064】実体顕微鏡観察により、シリカ全表面が金により覆われたシリカが得られていることが分かった。電子顕微鏡によりメッキシリカ表面を観察したところ、平滑で均一な金の膜が生成していることが確認された。この金メッキシリカは、IPC分析により、ニッケル30wt%、金5wt%含有していることが分かった。

【0065】金メッキシリカの電気抵抗率は、4端子を持つ円筒状のセル内に金メッキシリカを充填し、両末端の面積0.2cm²の端子からSMU-257(ケースレ社製電流源)より10mA~10mAの電流を流し、円筒の中央部に0.2cm離して設置した端子から、2000型ケースレ社製ナノボルトメーターで電圧降下を測定することで求めた。電気抵抗率は、2.8mΩ・cmであった。

【0066】このシリカは、熱劣化試験(空气中250℃で1時間)後も電気抵抗率は、3.7mΩ・cmと良好であった。

【0067】このシリカを、粉体剥離試験機に入れ、1100rpmで1分間剥離試験した後の変化を調べたところ、外観、抵抗率の変化はなかった。更に、1100rpmで5分間、10分間剥離試験した後の変化を調べたところ、外観がやや黒ずみ、抵抗率は、4.1mΩ・cm、5.9mΩ・cmに変化した。顕微鏡で観察したところ、一部の金とニッケルの界面が剥離し、黒色のニッケルが露出していたが、シリカとニッケル界面の剥離は見られなかった。

【0068】【実施例、比較例】下記の(1)~(4)の原料を用いてシリコンゴム組成物を調整した。

【0069】(1)ベースコンパウンド(シリコン生ゴムと補強性シリカ充填剤含有)

(1-1) (CH₃)₂SiO単位99.85モル%、
(CH₃)(CH₂=CH)SiO単位0.125モル%
及び(CH₃)₂(CH₂=CH)SiO_{0.5}単位0.025モル%からなるジオルガノポリシロキサン生ゴム65部、アエロジル200(フュームドシリカ、日本アエロジル社製、商品名)35部、末端水酸基ジメチルシリコンオイル(重合度10)5.5部及びジフェニルシランジオール1.5部をニーダーにて配合し、160℃で2時間熱処理した。

【0070】(2)弾性変形を示す粉体

(2-1) KMP-597: [信越化学社製、商品名、(CH₃)₂SiO単位からなる球状シリコン微粒子、平均粒径5μm、粒度分布1~10μm、比重0.97]

(2-2) KMP-594: [信越化学社製、商品名、(CH₃)₂SiO単位からなる球状シリコンゴム微粒子、平均粒径2μm、粒度分布1~4μm、比重1.3]

10 (2-3) 中空フィラー: [比重0.04、平均粒径40μmの熱可塑性樹脂製中空フィラー(エクспанセル社製、Expancel DE)]

【0071】(3)無機粉体又は有機樹脂粉体からなる基材粉体の表面が金属メッキ層で被覆された導電性粉体

(3-1) 金-ニッケル被覆シリカ(合成例3)

【0072】(4)架橋剤

(4-1) 両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン(SiH 0.007モル/g)(10cs)

20 (4-2) C-23(パラメチルベンゾイルパーオキサイド50%含有、信越化学社製、商品名)

(4-3) C-8(2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン25%含有、信越化学社製、商品名)

【0073】上記の原料を、架橋剤を除いて、表1に示す種類と量でニーダー中にて均一に混合した。なお、表1において、弾性変形を示す粉体等の配合割合はベースコンパウンド100部に対する部数で示した。ここで、架橋剤として(4-1)のメチルハイドロジェンポリシロキサンを用いる場合は、(1)~(3)の混合物100部に対して(4-1)1.2部と塩化白金酸のオクチルアルコール2%溶液0.03部を二本ロールで混練り配合し、シート状に成形し、165℃で10分間、ついで200℃で4時間加熱硬化させた。また、架橋剤として有機過酸化物(4-2)を使用する場合は、(1)~(3)の混合物100部に対して(4-2)1.5部を二本ロールで混練り配合し、シート状に成形し、120℃で10分間、ついで200℃で4時間加熱硬化させた。同様に、架橋剤として有機過酸化物(4-3)を使用する場合は、(1)~(3)の混合物100部に対して(4-3)2.0部を二本ロールで混練り配合し、シート状に成形し、165℃で10分間、ついで200℃で4時間加熱硬化させた。

【0074】次に、このようにして得られた各種の硬化シート(厚さ2mm)の導電性を測定したところ、表1に示すとりの結果であった。

【0075】

【表1】

組成(部)	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
ベースコンパウンド	100	100	100	100
金-ニッケル被覆シリカ	260	260	260	260
KMP-597	10			
KMP-594		10		
中空フィラー			5	
上記混合物	100	100	100	100
メチルハイドロジェンポリシロキサン	1.2			
塩化白金酸のオクチルアルコール溶液	0.03			
C-23		1.5		
C-8			2	2
20%圧縮抵抗値*1				
最大値(Q)	0.8	0.7	0.9	5
最小値(Q)	0.5	0.4	0.5	0.5

*1 幅2mm × 長さ10mm × 高さ2mmのサンプルを高さ方向に20%圧縮した時の抵抗値。なお、最大値、最小値は10点測定した時の最大値、最小値を示す。

【0076】

*

*【発明の効果】本発明の導電性シリコンゴム組成物を使用すれば、広い温度範囲で高く安定した導電性を示す成形体を容易に製造することができ、コネクタやガスケット等の電子部品として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターム(参考)

C 0 8 L 83/05

C 0 8 L 83/05

H 0 1 B 1/00

H 0 1 B 1/00

C

1/22

1/22

Z

(72)発明者 福島 基夫

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

Fターム(参考) 4J002 BB03X BB12X BB17X BC03X

BD03X BD12X BD133 BD143

BE02X BF05X BG03X BG043

BG10X BM00X CB00X CC03X

CC18X CD00X CE00X CF00X

CF01X CG00X CK02X CL00X

CM04X CM05X CP03X CP033

CP044 CP13W DA016 DA026

DA086 DA096 DA117 DD077

DE076 DE106 DE146 DE186

DF016 DJ006 DJ016 DJ026

DJ046 DJ056 DK006 DL006

EK037 EK047 EK057 FA046

FA066 FA08X FA083 FA086

FA103 FB07X FB076 FD010

FD11X FD116 FD144 FD157

FD320 GQ02

5G301 DA29 DA42 DD10